

Направленный синтез оксиацетала для производства сульфопроизводных

Ли М.Л., Кенжетаева С.О., Дружаев Р.В.,* Жайна

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, Казахстан, 100028 г. Караганда, ул. Университетская, 28. Факс: 87212341940; тел: 87212341940; E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru

Взаимодействием ацетата диметилэтинилкарбинола с ортомуравьиным эфиром в присутствии различных катализаторов синтезирован диэтилацеталь пропаргилового эфира, являющийся наиболее удобным реагентом для получения оксиацетала. Наиболее выгодным катализатором оказался магнийорганический комплекс. Именно по этой методике выход целевого продукта составляет 78,5%.

Введение

Диэтилацеталь пропаргилового альдегида широко применяется в лабораторной практике и весьма перспективен для промышленного производства сульфазина¹.

В течение долгого времени ацеталь пропиолаля получался через акролеин по схеме Кляйзена².

Несмотря на то, что выход и чистота конечного продукта в этом случае невысоки, этот многостадийный метод долго использовался в лабораторной практике, особенно при необходимости синтезировать небольшие количества препарата. Он был использован также при получении ацеталей замещенных ацетиленовых альдегидов.

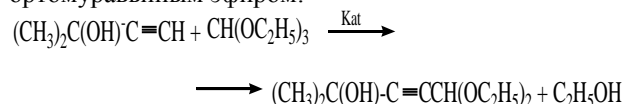
Позже были сообщения об использовании обратной реакции Фаворского в присутствии метилата натрия.

Основные усилия наших исследований были направлены на отработку методик синтеза оксиацетала $R_2C(OH)C\equiv CCH(OC_2H_5)_2$ и расщепления последнего. В качестве исходных продуктов были использованы ортомуравьиный эфир и диметилэтинилкарбинол (ДМЭК).

Результаты и обсуждение

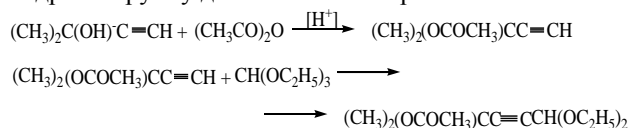
Из литературы, кроме упомянутого выше метода Кляйзена, известны способы получения ацеталей типа $HC\equiv CCH(OC_2H_5)_2$ непосредственно из ацетиленовых углеводородов и ортомуравьиного эфира в присутствии таких катализаторов, как хлористый цинк, иодистый цинк, нитрат цинка или иодистый кадмий². Выходы составляют 15-80 % в зависимости от структуры исходной ацетиленовой компоненты. Ацетали ацетиленов можно получить также через магнийорганические производные соответствующих углеводородов и ортомуравьиный эфир.

Отсюда представлялось целесообразным исследовать первоначально возможность непосредственной конденсации ДМЭКа с ортомуравьиным эфиром:

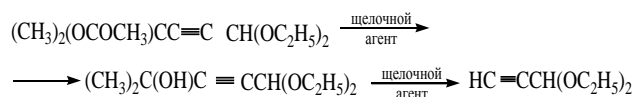


Реакция по этой методике осуществляется нагреванием смеси реагентов в присутствии катализатора с одновременной отгонкой образующегося этанола. Однако, при использовании диметилэтинилкарбинола не удалось достичь положительного результата как при соблюдении этих условий, так и при фракционировании реакционной смеси, полученной после предварительного кипячения реагентов в присутствии катализаторов: хлористого цинка, нитрата цинка, хлорного олова. Отгон во всех случаях содержит (по данным ГЖХ) только низкокипящие продукты: исходные – ДМЭК, ортомуравьиный эфир, этиловый спирт и небольшие количества неидентифицированного продукта. Последний, возможно, представляет собой ацеталь винилацетиленового альдегида, образующийся за счет предварительного элиминирования гидроксигруппы исходного карбинола в условиях реакции.

В связи с этим далее нами была исследована возможность получения ацетала 3-метил-3-ацетокси-1-бутина, т.е. мы попытались осуществить ранее намеченную конденсацию, защитив предварительно гидроксигруппу диметилэтинилкарбинола:



Это направление представлялось также достаточно перспективным, поскольку получение ацетата карбинола протекает с хорошими выходами (60-70 %) по известной методике¹, а получение целевого ацетала пропиолаля можно было бы осуществить за счет совмещения двух процессов – гидролиза ацетатацетала с последующим расщеплением оксиацетала:



В качестве катализаторов процесса конденсации ацетата диметилэтинилкарбинола с ортомуравьиным

эфиром нами были изучены хлористые соли цинка, кадмия и олова. Оказалось, что катализирующий эффект в этом процессе проявляет только хлористый цинк. При попытке использовать другие названные соли исходные реагенты не претерпевают существенных изменений регенерируются практически количественно.

Хлористый цинк был использован в количестве 2-5 % от веса исходного ацетата. Уменьшение количества катализатора или увеличение приводит к снижению выхода целевого ацетатацетала. В первом случае за счет снижения полноты протекания реакции, во втором случае – за счет значительного осмоления реакционной смеси. Однако найдено, что даже в лучшем случае выходы ацетатацетала достигают 20-25 % на взятый ацетат диметилэтилкарбинола. Варьирование условий проведения процесса (как то: отгонка легколетучей фракции непосредственно с началом нагрева реакционной смеси или после предварительного нагревания ее в течение 1,5-2-х часов) существенного влияния на полноту протекания процесса не оказывает. Не дает положительного эффекта также изменение соотношения исходных реагентов.

При попытке провести расщепление ацетатацетала водным концентрированным раствором КОН (30 %-ным) наблюдалось сильное осмоление и удалось провести только качественный анализ нескольких капель полученного продукта (положительные пробы на этильную и альдегидную группу).

Эксперимент с эквивалентным количеством трет.-бутилата калия в трет. бутиловом спирте позволил получить ацеталь пропаргилового альдегида с выходом 45%.

Таким образом, результаты наших исследований позволяют констатировать, что магнийорганический вариант на пути к синтезу ацетала пропиолаля наиболее рационален.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диметилэтилкарбинола с ортомуравьиным эфиром

- в присутствии хлористого цинка: В колбу, снабженную дефлегматором длиной 35 см, помещают 8,4 г (0,1 г-моль) ДМЭК, 14,8 г (0,1 г-моль) ортомуравьиного эфира, 0,042 г прокаленного хлористого цинка и нагревают эту смесь, медленно отгоняя фракцию 50-80°C.

Остаток (3г) перегоняют при 30-40°/5 мм. По ГЖХ – данным в перегнанном остатке содержится 23 % ДМЭКа, 70 % ортомуравьиного эфира и 7 % неидентифицированного продукта.

- в присутствии хлорного олова: В смесь 8,4 г (0,1 г-моль) ДМЭК и 14,8 г (0,1 г-моль) ортомуравьиного эфира добавляют 5 капель хлорного олова и наблюдают повышение температуры до 30°C. Затем реакционную смесь перемешивают 2 часа при комнатной температуре и 4 часа, нагревая на водяной бане при 30-40°C. Наблюдают изменение окраски до темно-красной. Выливают реакционную смесь в насыщенный раствор бикарбоната натрия (около 100 мл). окраск

реакционной смеси изменяется до светложелтой. Далее следует экстракция эфиром и сушка сульфатом магния. Отгоняют эфир, остаток (3,5 г) перегоняют при 30-40°/5 мм и получают отгон, аналогичный по составу (ГЖХ) полученному в предыдущем эксперименте.

- в условиях магнийорганического синтеза: В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 14,58 г (0,6 г-моль) металлического магния, приливают к нему 150 мл безводного эфира, а далее добавляют по каплям 65,4 г (0,6 г-моль) бромистого этила с такой скоростью, чтобы поддерживалось равномерное кипение эфира. По завершении растворения магния прикапывают 25, 24 г (0,3 г-моль) диметилэтилкарбинола, также поддерживая равномерное кипение реакционной смеси. Далее следует дополнительное нагревание при перемешивании (в течение двух часов), добавление к охлажденной водопроводной водой реакционной массе 44,46 г (0,3 г-моль) ортомуравьиного эфира и нагревание на водяной бане перемешиваемой реакционной смеси в течение 4-х часов. Затем при охлаждении разлагают полученную массу насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагируют 3 раза по 50 мл эфира, высушивают эфирные вытяжки. Эфир отгоняют, остаток фракционируют и получают 43,86 г (78, 5 %) диэтилового ацетала диметилкарбинолилпропиолового альдегида с т. кип. 90°C/2,5 мм, p_d^{20} 1,4410, d_4^{20} 0,9555.

Взаимодействие ацетата диметилэтилкарбинола с ортомуравьиным эфиром в присутствии различных катализаторов

Ацетат диметилэтилкарбинола получен по методике И.Н.Назарова [4] с выходом 68 %, т. кип. 129-130°C, p_d^{20} 1,4202, d_4^{20} 0,9310.

- хлористый цинк: Смесь 63 г (0,5 г-м.) ацетата ДМЭКа, 74 г (0,5 г-м.) ортомуравьиного эфира и 1, 26 г хлористого цинка нагревают 5 часов при 115-120°C с медленной отгонкой фракции, кипящей в пределах 67-80°C. Затем к остатку добавляют 30 мл петroleйного эфира и отфильтровывают выпавший хлористый цинк. Фильтрат фракционируют. При атмосферном давлении до 150°C отгоняют смесь исходных реагентов. Кубовый остаток перегоняют в вакууме и получают 27,95 г (25%) диэтилацетала диметилацетата пропиолаля, т. кип. 94-98°/1 мм, p_d^{20} 1,4462, d_4^{20} 0,9726, чистота по данным ГЖХ 94,2 %.

- хлористый кадмий: Эксперимент проводят аналогично предыдущему, однако фракция с температурой кипения, соответствующей этанолу, даже при длительном нагревании не образуется. -хлорное олово: Эксперимент также дал отрицательные результаты.

Расщепление ацетоксиацетала диметилэтилкарбинолилпропиолаля

50 мл трет.-бутанола и 4 г (0,07 г-м.) КОН нагревают до полного растворения щелочи. В полученный раствор приливают 13,6 г (0,06 г-м.) ацетоксиацетала и нагревают при 200°C. Отгоняют легколетучие продукты в интервале 60-82°C. Затем, постепенно снижая давление до 80 мм, отгоняют

следующую фракцию 96,1 г) с т. кип. до 70⁰/80мм.
При повторной перегонке выделяют 3,4 г (45 %) диэтилацетата пропиолаля, т.кип. 140-142⁰С, n_D^{20} 1,4118.

Библиографический список

- 1 Кирсанов А.А., Занина А.С. // Доклады Академии наук СССР, Серия химическая. **1980.** № 5. С. 1172 - 1173.
- 2 Щелкунов А.В., Иванова Н.Н. Физико-химические константы ацетиленовых соединений. Алма-Ата: Наука, **1988.** 156 с.